

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-160490

(P2001-160490A)

(43) 公開日 平成13年6月12日 (2001.6.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 8 K 5/3437		C 0 8 K 5/3437	4 J 0 0 2
C 0 8 L 39/04		C 0 8 L 39/04	
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0
	6 9 0		6 9 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-345680

(22) 出願日 平成11年12月6日 (1999.12.6)

(71) 出願人 000108546

タイホー工業株式会社

東京都港区高輪2丁目21番44号

(72) 発明者 山内 隆夫

神奈川県横浜市鶴見区北寺尾町1丁目13-21

(72) 発明者 仲矢 忠雄

東京都文京区本郷2-35-16 コータス弓町402号

(74) 代理人 100061642

弁理士 福田 武通 (外2名)

最終頁に続く

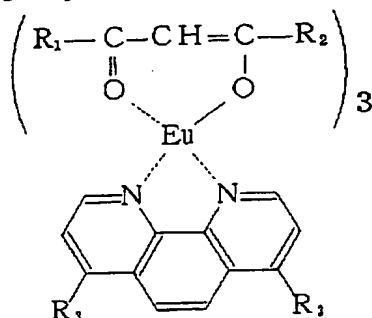
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 安価に作製でき、発光輝度の高い有機エレクトロルミネッセンス (E L) 素子を提案する。

【解決手段】

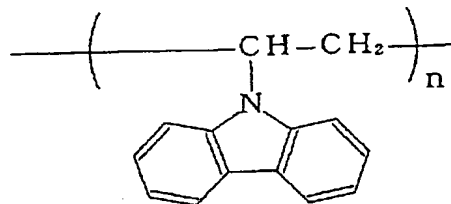
【化19】



(ここで R_1 及び R_2 はアリル化合物を示し、
少なくとも片方が共役二重結合を含有する。
 R_3 はフェニル基、メチル基、メトキシ基を示す。)

で示されるユーロビウム誘導体及び

【化20】

(ここで、 $n = 50 \sim 2000$)

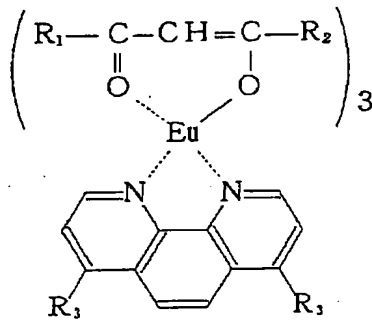
で示されるポリビニルカルバゾールより成る組成物を含
有し、前記二成分の混合物をスピナー法により成膜して
有機E L素子とする。

1

【特許請求の範囲】

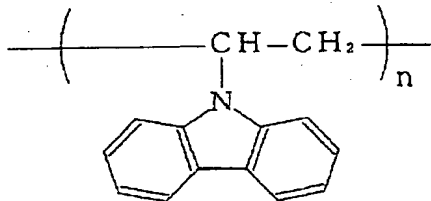
【請求項1】 一般式

【化1】



(ここでR₁及びR₂はアリル化合物を示し、
少なくとも片方が共役二重結合を含有する。
R₃はフェニル基、メチル基、メトキシ基を示す。)

で示されるユーロピウム錯体、及び
【化2】



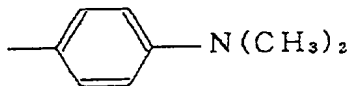
(ここで、n=50~2000)

で示されるポリビニルカルバゾールより成る組成物を用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 アリル化合物が複素環式化合物及びその誘導体、共役系化合物及びその誘導体より選ばれた化合物の1種以上である事を特徴とする請求項1に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 複素環式化合物及びその誘導体がフラン、チオフランの1種以上であることを特徴とする請求項2に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 芳香族化合物及びその誘導体が
【化3】

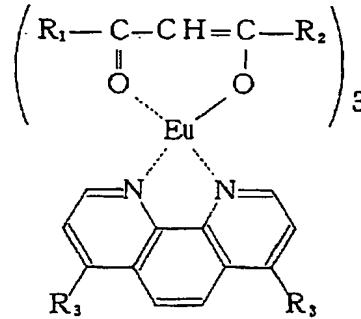


で示される構造を有するものである事を特徴とする請求項2に記載された有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 一般式

【化4】

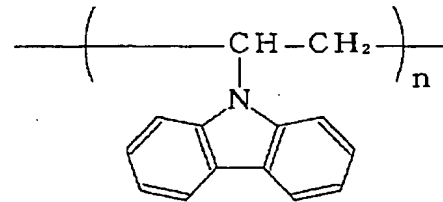
2



10

(ここでR₁及びR₂はアリル化合物を示し、
少なくとも片方が共役二重結合を含有する。
R₃はフェニル基、メチル基、メトキシ基を示す。)

で示されるユーロピウム錯体、及び
【化5】



20

(ここで、n=50~2000)

で示されるポリビニルカルバゾールより成り、ユーロピウム錯体とポリビニルカルバゾールの配合割合が90/10~50/50である組成物を低沸点の芳香族溶媒、ハロゲン系溶剤の一種以上に0.1~5%溶解させ、スピンコート法により成膜させることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】


【発明の属する技術分野】本発明は、有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子に関し、詳しくは照明装置や各種表示装置などに利用できる赤色発光を呈する有機EL素子及びその製造方法に関する。


【0002】

【従来の技術】有機化合物の高い蛍光効率に着目し、有機化合物をEL素子として利用する研究は古くから知られており、種々の有機化合物を利用した有機EL素子が、文献、特許等に発表、提案されている。本発明者も特願平10-61705号においてアセチルアセトン系金属錯体を発光層に用いた有機EL素子や特願平10-63370号及び特願平10-260328号においてカルバゾール誘導体を正孔輸送層に用いた有機EL素子等を提案し、さらに特願平11-2566号においてはβ-ジケトン誘導体及びフェナントロリン誘導体の2種の配位子を含むユーロピウム錯体、特願平11-65198号においてはそのユーロピウム錯体とトリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq₃)との組み合わせを用いた有機EL素子等を提案している。

50

$$\left(\begin{array}{c} R_1 - C(=O) - CH = C(R_2) - O \\ \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ Eu \\ \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ R_1 - C(=O) - CH = C(R_2) - O \end{array} \right)_3$$
$$\left(\text{---CH---CH}_2 \right)_n$$



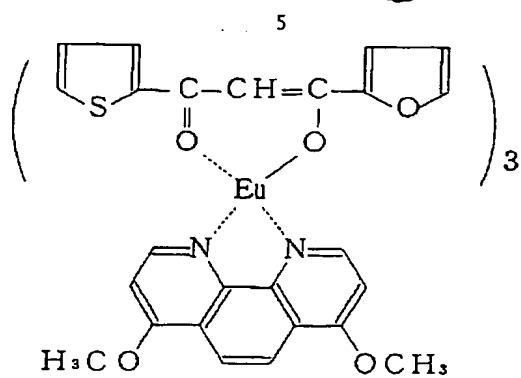


20

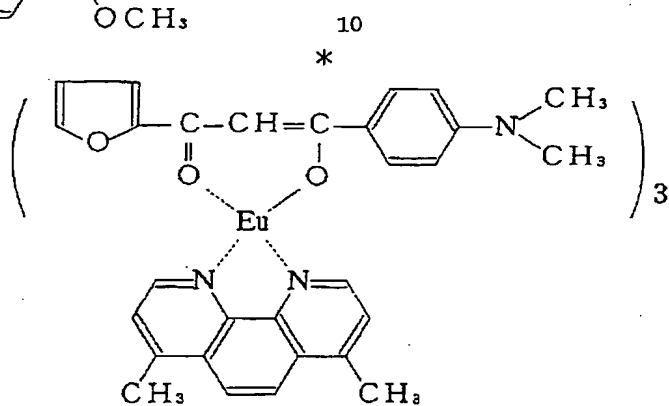
Chemical structure of a complex molecule, likely a metal-organic complex. The structure features a central Europium (Eu) atom coordinated by two nitrogen atoms (N) and two oxygen atoms (O). The ligand system includes a tricyclic aromatic system (phenanthrene derivative) and a chelating ligand consisting of two furan rings connected by a $\text{C}=\text{CH}=\text{C}$ bridge. The entire complex is enclosed in large parentheses with a subscript 3, indicating a trimeric structure.

The chemical structure shows a central Europium (Eu) ion coordinated by two nitrogen atoms of a 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline ligand and three oxygen atoms of three 2-(thiophen-2-yl)-2-oxo-3-(oxomethyl)acrylate ligands. The 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline ligand consists of three fused benzene rings with nitrogen atoms at positions 1 and 10, and methyl groups at positions 2 and 9. The 2-(thiophen-2-yl)-2-oxo-3-(oxomethyl)acrylate ligand consists of a thiophene ring attached to a 2-oxo-3-(oxomethyl)acrylate group. The entire complex is shown in parentheses with a subscript 3, indicating a trimeric complex.

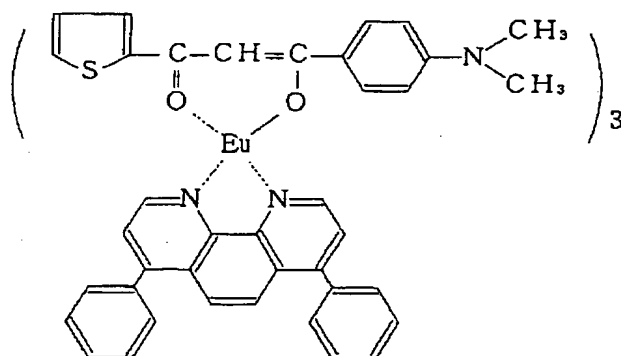
50



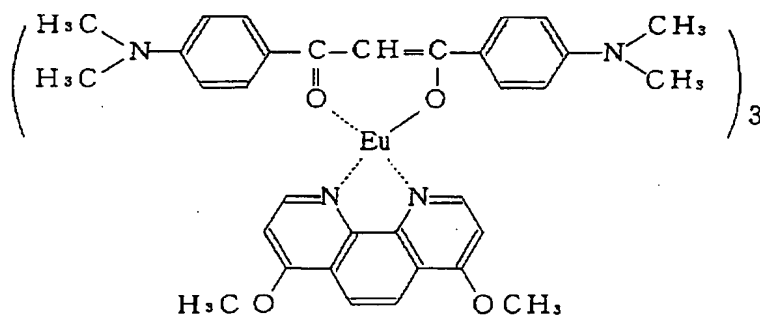
*【化13】



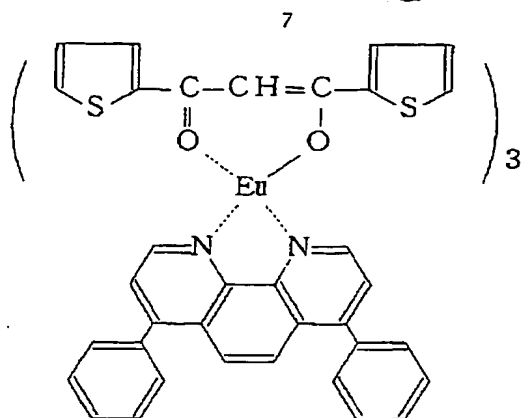
【化14】



【化15】



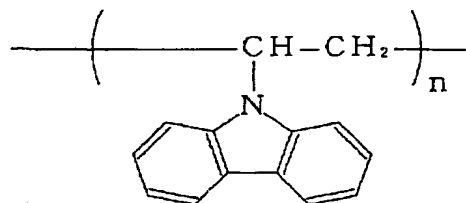
【化16】



等を例示することができるが、特にこれらに限定するものではない。

【0007】また、本発明に用いるポリビニルカルバゾールは、

【化17】



(ここで、 $n=50\sim 2000$)

で示され、前述のように従来より正孔輸送材料として公知の材料であるが、このポリビニルカルバゾールと前記 Eu 錯体とを併用した場合、その理由は不明であるが、Eu 錯体の有する赤色の発光輝度を上昇させることも見出された。

【0008】このポリビニルカルバゾールは、平均重合モル数 n が $50\sim 2000$ であるが、 n が 50 より小さい場合、成膜した際の膜強度が弱く、 n が 2000 より大きい場合、成膜した際の膜厚の均一性が損なわれる。

【0009】さらに本発明においては、前述の Eu 錯体及びポリビニルカルバゾールの両者を共に溶解させる低沸点の、即ち揮発性の芳香族溶剤、ハロゲン系溶剤を用いて溶解させ、スピナー法に基づいて塗布し、成膜させることにより有機 EL 素子を作製する。前記溶剤としては、芳香族溶剤としてベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン等を、ハロゲン系溶剤として四塩化炭素、クロロホルム等を用いることができる。そして、これらの溶媒に前述の Eu 錯体及びポリビニルカルバゾールをその配合割合が $90/10\sim 50/50$ の範囲で、溶媒中 $0.1\sim 2\%$ の濃度になるように溶解させ、回転数 $3000\sim 7000\text{ rpm}$ で $10\sim 60$ 秒基板面に展開してスピコートさせるのである。その際、Eu 錯体の割合の多い場合は、予めポリビニルカルバゾールのみの溶液をスピコートした後、Eu 錯体と残量のポリビニルアルコールとの混合溶液をスピコー

トする二段階で成膜するようにしても良い。ここで得られる膜の厚みとしては、 $500\sim 1000\text{ \AA}$ が良好である。

【0010】ここで有機 EL 素子について記すると、一般に有機物を用いた EL 素子は、その最も簡単な構造としては発光層及び該層を挟んだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極から正孔が注入され、さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。従来より有機蛍光色素を発光層とし、有機電荷輸送化合物と積層した二層構造を有する素子や、高分子を発光材料とした素子等各種の EL 素子が報告されている。今日知られている有機 EL 素子の一般的構造として比較的簡単なものを記載すると図 1 の様になり、陰極、電子輸送層、発光層、(有機)正孔輸送層、陽極、基板の層状構造となっており、又他の例としては電子輸送層を除き、陰極、発光層、有機正孔輸送層、陽極、基板の層状構造となっている例も見られる。

【0011】一般に陰極にはアルミニウム (Al)、マグネシウム (Mg)、インジウム (In)、銀 (Ag)、などの単体金属、あるいは $Al-Mg$ 、 $Ag-Mg$ 、 $Al-Li$ などこれらの金属の合金で、仕事関数の小さな材料が用いられる。

【0012】発光層には、蛍光を発する物質が用いられ、例えば従来はアントラセン、ナフタレン、フェナントレン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、クマリン誘導体等各種化合物が用いられ、具体的に言うならば、トリス (8-キノリノール) アルミニウム、ビス (8-キノリノール) マグネシウム、トリス (5-クロロ-8-キノリノール) ガリウム等が使用されていた。

【0013】有機正孔輸送層としては N, N' -ジフェニル- N, N' -ビス (3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル 4,4'-ジアミン (TPD)、銅フタロシアニン、4,4'-4'-トリス- $\{N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ\}$ トリフェニルアミン (MTDATA) などを例示する事が出来る。

【0014】電子輸送層としてはフルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、 $[2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール]$ 等があげられる。

【0015】陽極には、インジウム錫酸化物 (ITO)、錫酸化物など仕事関数の大きい透明導電性材料が使用される。

【0016】基板には熱的、機械的強度を有し、透明であれば良く、例えばガラス基板、ポリエチレン板、ポリプロピレン板等の透明性の高い樹脂等が使用出来る。これらの各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、スビ

ンコーティング等の適宜な方法を適用する事が出来る。

【0017】各層の膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の輝度を得るためには高電圧が必要となり、効率が低下する。さらに高電圧により劣化が進み、寿命が短くなる不利益が生じる。一方、膜厚が薄すぎるとピンホール等の発生により電界を加えても十分な発光が得られない事もある。本発明に於ける各層の膜厚は10nm～1000nm程度が望ましい。

*

＊【0018】本発明はこれらの内、赤色発光に使用できる新規な組み合わせ組成、及びその安価な作製方法を提供する事に特徴があり、その他の陰極、電子輸送層、陽極、基板には公知の材料を使用できる。本発明により得られる有機EL素子は1～2Vの低電圧で充分な発光を呈し、50000時間位まで寿命を延長できる。

【0019】

【実施例】実施例1～3、比較例

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3*	比較例
Eu誘導体 R ₁ R ₂ R ₃ 溶媒1ml中の混合量(mg)	フラン フラン フェニル (10mg)	チオフラン チオフラン メキシ (6mg)	フラン ジメチルアミノフェニル メチル (11mg)	フラン フラン フェニル (10mg)
ポリビニルカルバゾール 平均重合モル数(n) 溶媒1ml中の混合量(mg)	200 (10mg)	50 (4mg)	100 (2mg)	
溶 媒	ベンゼン (1ml)	クロロホルム (1ml)	四塩化炭素 (1ml)	ベンゼン (1ml)
スピコート回転数(rpm)	5000	3000	7000	5000
スピコート時間(sec)	10	60	5	10

* 実施例3は、ポリビニルカルバゾールの1%溶液をスピコートした後に積層スピコートを行った。

【0020】① ガラス基板上に真空蒸着法によりITO(陽極)を蒸着させ、その後ITO基板を洗浄した。

② 表1に記載の各種溶液を調整した。

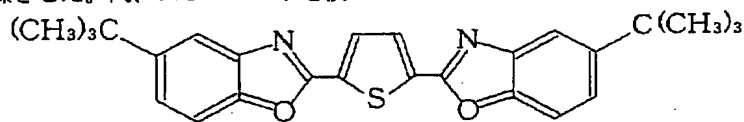
③ ②の溶液を表1に記載の条件でITO基板一面に展開させ、スピコートした。

④ スピコート後、溶媒を完全に乾燥させるために真空乾燥機にて一晩中乾燥させた。尚、スピコートを積※

※層させる場合は③④の作業を繰り返した。

⑤ 次に、電子輸送層として、2,5-bis(5-tert-butyl-2-benzoxazolyl)thiophen(BBOT)を600Å、陰極としてAl-Liを2000Å真空蒸着法により蒸着させた。尚、BBOTについてはその構造式を以下に示す。

【化18】



BBOT

前述のようにして得られた実施例1～3及び比較例の有機EL素子について、電圧-輝度曲線を図1に示した。

【0021】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、安価に作製でき、発光輝度が高く、発光ムラも生ずることがなく、しかも寿命が長い有機EL素子とすることが出来る。したがって、本発明の有機EL素子は、照明装置

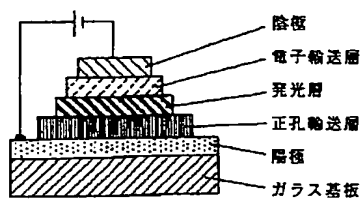
や各種表示装置などに好適に利用できる。

【図面の簡単な説明】

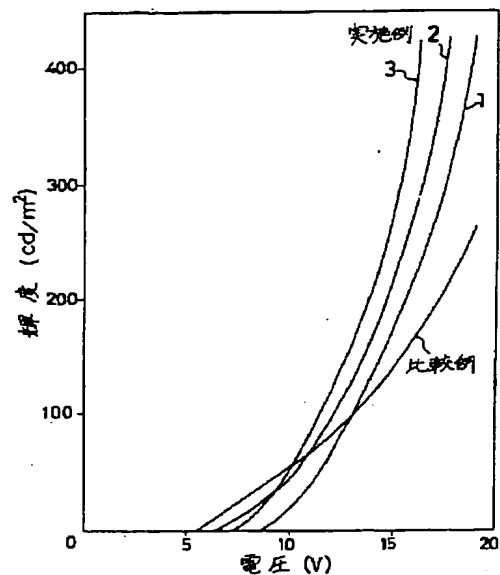
【図1】有機EL素子の一般的構造を模式的に示す断面図である。

【図2】実施例にて得られた各有機EL素子の電圧-輝度曲線を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(S1)Int.Cl.⁷

H 0 5 B 33/10

識別記号

F I

H 0 5 B 33/10

ターム (参考)

F ターム (参考) 3K007 AB00 AB02 AB04 AB06 AB18
CA01 CA05 CB01 DA00 DB03
EB00 FA01
4J002 BJ001 EL066 EU066 EV306
GP00